

# 次世代バッテリーマテリアル研究センター

理工学部 内田儀一郎、土屋文、太田貴之、池邊由美子、田中正剛、平松美根男

研究期間：令和5年4月1日～令和8年3月31日

## 1. まえがき

本提案の目的は、Liイオン電池の発明者である本学の吉野彰終身教授を名誉センター長に迎えた研究センターを学科の垣根を越えて設置することで電池研究を加速し、名城大学から次世代の高容量Liイオン電池をブレイクスルーすることにある。電池研究は学問分野が電気、物理化学、材料と多岐に渡っており、学内の各研究者が限られた資源で個々に研究を行い成果を出し続けることは困難な分野である。そこで総合大学の強みを活かし本研究センターで分野間の有機的な連携を促進し、さらに名城大学の最大の利点である吉野彰終身教授からのアドバイスを有効に活用し、次世代の高性能電池を短期間で実証することを目的とする。

図1に示すように名城大学はこれまでにナノ材料研究を強力に推進し、特にカーボンナノ材料に関する研究成果は世界のトップクラスに位置する。本研究センターではこのような名城大学のナノ材料のアドバンテージを最大限に活かし、材料・電気・物理化学の分野が融合した新たな電池材料研究センターとして、ナノ材料の電池応用研究を強力に推進する。センターでは吉野彰終身教授を名誉センター長に迎え、これまでに培ったナノ材料の強固な土台を礎に、新たな名城大学ブランドへと発展させるべく、ナノ材料の電池応用を飛躍させる。本グループは「次世代エネルギーマテリアルイノベーションセンター」(令和2年度～令和4年度)として3年間Liイオン電池研究を遂行し、センターから計26編の学術論文を発信した。第2期目となる今回の3年間では名誉センター長とセンター長のリーダーシップのもと「次世代バッテリーマテリアル研究センター」(令和5年度～令和7年度)を牽引し、査読着き英語論文34編、7回のプレスリリース、44件の招待講演と名城大の電池研究を広く社会に発信した。

表1に次世代バッテリーマテリアル研究センターで取り組む電池の種類と目標性能値を示す。最重要テーマのLiイオン電池研究に加え、カーボンニュートラル社会に貢献できる再生可能エネルギー発電である太陽電池、水素を原料としたCO<sub>2</sub>フリー発電である燃料電池についても萌芽的テーマとして研究に取り組んだ。研究期間終了時までにLiイオン電池では、世界トップレベルの超高容量2,000 mAh/gでの安定駆動を実証することを目標とした。一方、燃料電池と太陽電池に関しては、環境に優しい新素材で従来程度の性能での駆動を目指し、燃料電池で1 A/cm<sup>2</sup>(0.5 V)の発電出力、太陽電池で10%の光電変換効率を目標とした。3つの電池デバイスに関するセンターでの研究テーマは、2022年度より名城大学に新たに設置されたカーボンニュートラル研究推進機構の開発趣旨とも合致し、カーボンニュートラル研究として学外に広くアピールした。

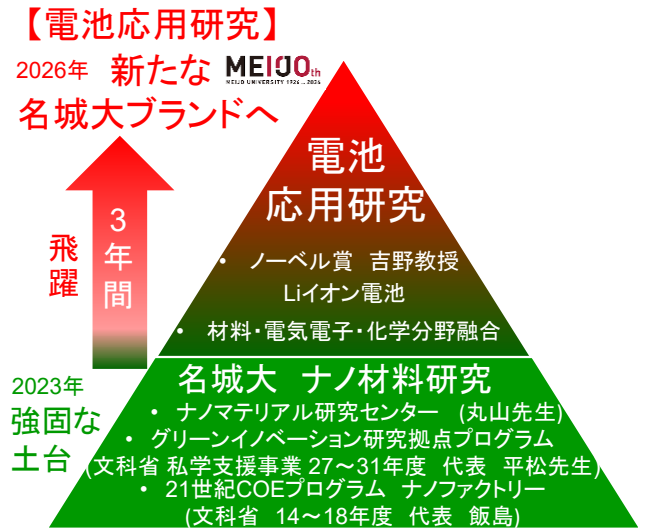


図1 研究センター設立の意義。

表1 センターで取り組んだ電池の種類と目標性能値。

電池の種類	目標性能	
Liイオン電池	2,000 mAh/g (容量)	重要最優先テーマ
燃料電池	1 A/cm <sup>2</sup> (発電電流)	【カーボンニュートラル研究】 萌芽的テーマ
太陽電池	10% (光電変換効率)	【カーボンニュートラル研究】 萌芽的テーマ

図2にLiイオン電池開発の2つの取り組みを示す。モバイル機器や電気自動車などですでに広く利用されているLiイオン電池であるが、まだ発展途上である。特に長距離走行を可能とする高容量化、劣化なく利用するための長寿命化、発火に対する安全性の向上は、3つの重要課題である。可燃性の電解液を用いた電池から不燃性の固体電解質を用いた新しいLiイオン電池の開発が精力的に進められており、本研究センターでも安全な次世代全固体型Liイオン電池の開発に取り組んだ。また、これと併せて現在主流の電解液型Liイオン電池の高容量化と長寿命化にも同時に取り組んだ。

本センターでの研究は図3に示すように1) 材料を作る(材料プロセス)、2) 材料を見る(材料物性評価)、3) 材料を使う(電池デバイス)の3本柱で構成した。電池の電気化学反応の心臓部であり、電池性能を左右する材料界面に着目し、その基礎学理の構築を目指す(学術的目的)。また、電池デバイスでは1) Liイオン電池の高性能駆動、2)新素材を用いた太陽電池、燃料電池の実証を目標とする(工学的目的)。

研究センターでは分野間の有機的な連携を促進し、電池研究を推進した。具体的には01:材料の知識を有する専門家で構成する“材料を作る”グループ(平松, 太田, 池邊)、02:界面反応の知識の専門家で構成する“材料を見る”グループ(土屋)、03:電池デバイスの知識を有する専門家で構成する“材料を使う”グループ(内田, 田中)で研究を遂行した。具体的な研究の推進方法は、01の材料を作るグループで新規材料を探索した。電池研究では、材料間の相性の評価が非常に重要となるため02の材料を見るグループで材料のつなぎ目となる界面の特性を解析した。03では実際に材料を使って電池デバイスを作製し性能を評価した。この上記3グループが密に連携して研究を遂行することによりLiイオン電池に関しては以下を実証する。

1) 高性能ナノ複合電極材料の創製

新規ナノ材料に関して、1次元のナノワイヤー構造から3次元のナノポーラス構造まで自由にナノ形態を制御できる材料プロセスを実現する。高容量化が期待できるIV族半導体とカーボンを複合化する等、数種類の材料を混合し電池電極に最適な組み合わせを明らかにする。

2) 電極/電解質界面のLiイオンの動的挙動の解明

イオンビームを用いた独自の計測手法を用いてLiイオン電池の化学反応の心臓部となる電極/電解質界面のLiイオンの動的挙動を解明する。

3) 次世代電池デバイスの実証

電極/電解質の精密界面制御プロセスを開発することにより次世代の全固体型Liイオン電池を実証する。

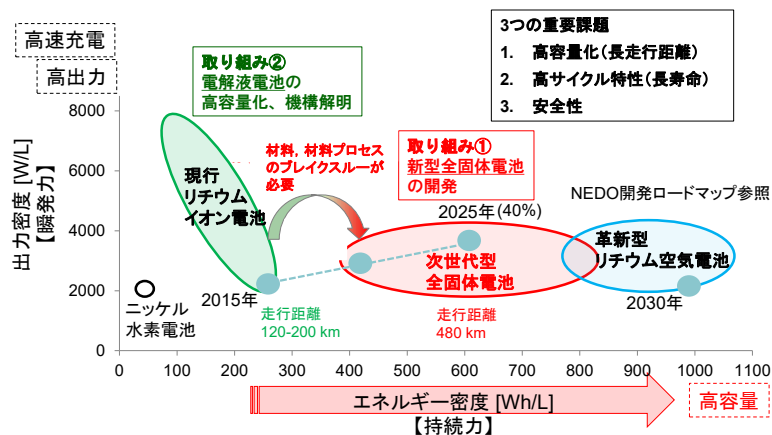


図2 Liイオン電池開発での2つの取り組み。

【名城大次世代バッテリー学術研究拠点】

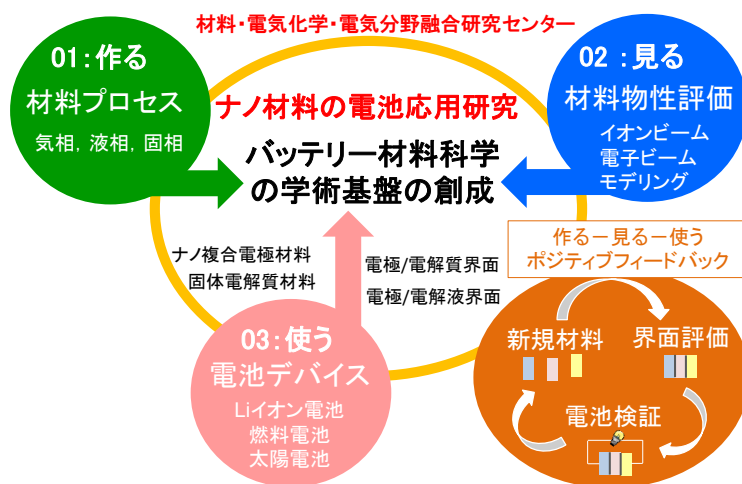


図3 電池研究のための研究スキーム。

## 2. 研究成果

### 2-1

#### 01班：作る 材料プロセス開発

#### 1) ドナードーピングしたBa(Sc,W)O<sub>2.5+δ</sub> 電解質の焼結性に及ぼす金属添加物の影響

##### 【背景と研究方法】

ABO<sub>3</sub>のようなペロブスカイト構造を有する一部のセラミックス材料はBサイトを低原子価カチオンで部分置換することにより湿潤雰囲気下でプロトン伝導性を発現することから、固体酸化物燃料電池をはじめとする水素デバイスへの応用が期待されている。中でもYやYbなどのアクセプター (A) を添加したBa(Zr,A)O<sub>3-δ</sub>やBa(Ce,A)O<sub>3-δ</sub>は600°C-900°Cの中・高温領域において10<sup>-2</sup> - 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>の比較的高い導電率を示すことが知られているが、これらは作動温度が高く、プロトン選択性や発電効率の観点から作動温度の低温化が課題となっている。一方、近年WやMoのようなドナー (D) をスカンジウムサイトに置換したBa(Sc,D)O<sub>2.5+δ</sub>は200 - 500°Cの低・中温領域でも高い導電率とプロトン伝導度を示すことが報告されている。しかしながら、Ba(Sc,D)O<sub>2.5+δ</sub>は難焼結材料であり、これまでの報告では1600°C・20時間程度の熱処理ではわずか74%程度の相対密度しか得られておらず、電解質に求められる95%以上にはとどいていない。焼結性を向上させるためには、高温・長時間の焼成を行うことが有効であるが、この材料に含まれるBaは蒸気圧が高く、高温・長時間の熱処理は試料の組成ずれの原因となり、延いてはデバイス性能の低下につながる。一般に、ペロブスカイト構造を有するセラミックス材料の焼結性を向上させるためには遷移金属の添加が有効であることが知られており、同様の手法でBa(Sc,D)O<sub>2.5+δ</sub>の焼結性を向上させることができれば、低温・短時間での熱処理でBaの蒸発を抑制し、かつ焼結性の向上から粒界が減少して高い導電率を示すBa(Sc,D)O<sub>2.5+δ</sub>を得ることが期待できる。本研究では、Ba(Sc,W)O<sub>2.5+δ</sub>電解質の低温・短時間焼成を目的としてNiを添加し、NiがBa(Sc,W)O<sub>2.5+δ</sub>の焼結性に及ぼす影響を調べた。

試料の調整は一般的な固相反応法を用いて行った。金属炭酸塩および金属酸化物の高純度試薬をBaSc<sub>0.8-x</sub>W<sub>0.2</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2.8-δ</sub>となるように秤量・混合し、1200°Cで仮焼成した後、母材粉末をペレット状に成型して1200~1600°C、5-100時間の本焼成を行った。熱処理後の試料は熱重量示差熱分析 (TG-DTA) および、X線回折装置 (XRD) , エネルギー分散型X線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM・EDX) , アルキメデス法を用いた密度測定から焼結性を調べた。また、複素インピーダンス法を用いて湿潤1%水素雰囲気中における電気伝導特性を調べた。

##### 【研究成果】

はじめに、1600°Cで熱処理した場合の焼成時間がNi無添加試料の焼結性に及ぼす影響を調べた。その結果、20時間熱処理した試料の相対密度は約60%であり、100時間まで熱処理時間を延ばしても密度は向上せず、却って55%程度まで低下した。熱処理時間が長くなると、試料表面に不純物相が析出し、これによって組成ずれが起こることで密度が低下することが明らかとなった。

次に、Ni添加がBa(Sc,W)O<sub>2.5+δ</sub>バルクの相対密度に及ぼす影響を調べた。その結果を図4に示す。1600°C・40時間の熱処理を行った試料の相対密度はNiを添加すると向上し、わずか4 mol%加えただけで電解質に求められる相対密度である95%を上回ることがわかる。また、これらの試料の導電率測定を行った。その結果を図5に示す。Ni添加量を4 - 15 mol%添加した試料の400°Cにおける導電率は10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>程度であり、この値はアクセプタードーピングしたBa(Zr,A)O<sub>3-δ</sub>を900°Cで測定した場合の導電率と同等であることから、作動温度の低温化に成功したといえる。

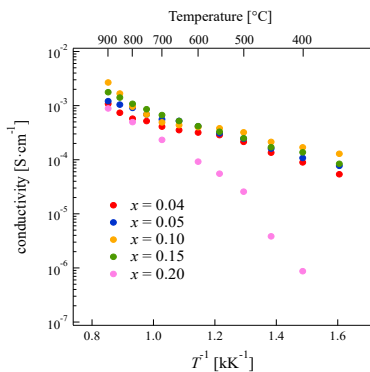


図5 Niを添加したBaSc<sub>0.8-x</sub>W<sub>0.2</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2.8-δ</sub>の導電率と測定温度の関係。

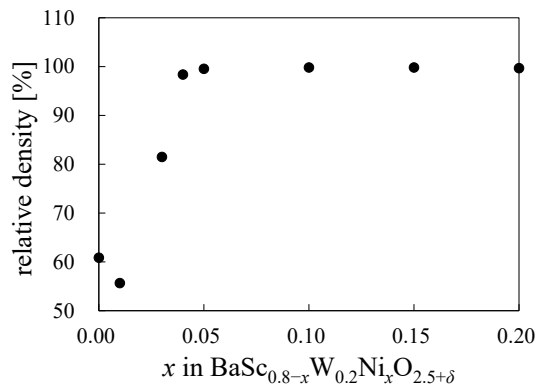


図4 BaSc<sub>0.8-x</sub>W<sub>0.2</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2.8-δ</sub>のx値と相対密度の関係。

## 2) 固体高分子型燃料電池に向けた金属錯体担持炭素触媒のプラズマ処理効果

### 【背景と研究方法】

酸素と水素の化学反応過程で生成されるエネルギーを利用する燃料電池の一つである固体高分子形燃料電池は自動車用の動力源として主に開発されている。従来の白金担持カーボン触媒の問題は、①酸素還元反応 (ORR) の開始電位が1 V程度に留まること (水の理論上は1.23V)、②白金の高いコスト、③高電位下でのカーボン腐食が起因となる白金微粒子の溶出や凝集に伴う触媒の劣化 (耐久性が低い) などが挙げられる。これらの問題を解決するために、様々な代替触媒が検討されている。

本研究では、高い酸素還元反応 (ORR) 活性をもつ非白金触媒である金属錯体担持炭素触媒に着目した。例えば、鉄フタロシアニン (FePc) 担持還元型酸化グラフェン (rGO) の触媒活性を発現させるためには、GOのエポキシ基などの酸素官能基を除去することが必要である。一般的には、ヒドラジン還元が用いられることが多いが、人体や環境に対する負荷が大きい。大気圧プラズマは、水素原子ラジカルを試料に直接供給できるドライプロセスである。水素原子ラジカルは反応性が高く、GOに照射することで還元効果の向上が期待できる。そこで、FePc/GOに大気圧プラズマを照射し、プラズマ処理効果を評価した。

また、ORR活性の目的に新規金属錯体として鉄アザフタロシアニン(FeAzPc)を検討した。また、担体材料はORRにおける触媒活性に以下のように大きな影響を及ぼす。すなわち、①高比表面積・多孔質構造であれば、触媒が分散しやすくなり、活性点が多くなることと、②導電性が高いと電子移動がしやすくなり、より電流が大きくなる。そこで、担体材料として高い比表面積をもつGOとカーボンブラックの一種であるケッチェンブラック(KB)を比較評価した。

イソプロピルアルコール (IPA) にFePc粉末を分散した溶液と、超純水にGO粉末を分散させた溶液を2対1の割合で混合した。これを乾燥させることでFePc/GO粉末を30mg合成し、大気圧プラズマで処理した。大気圧プラズマは、ガラス管内部と外部に設置した電極間に周波数60 Hzの交流電圧10 kVを印加して発生させた。Ar/H<sub>2</sub>(10%)混合ガスをガラス管内に流し、流量を2.5 slmとした。

### 【研究成果】

図6にFePc/rGOの表面SEM像を示す。合成したFePc/GOはシート状のGOにFePcが担持された状態であった。プラズマ照射時間を長くするとシート状の構造体が分解されてサイズが小さくなり、エッチングの効果があることが観測された。

図7にラマン散乱分光法により解析した欠陥成分とグラフェン成分の比であるI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>とGピークのFWHMの照射時間依存性を示す。I<sub>D</sub>は、グラフェン六員環のエッジや面内の格子欠損、酸化によるグラフェン欠陥などに起因するピークである。また、I<sub>G</sub>は sp<sup>2</sup>結合カーボンの平面構造に起因する。プラズマ照射時間の増加に伴い、I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>及びFWHMは減少した。これらの結果は、プラズマ照射時間増加により触媒に供給される水素原子ラジカルが増加し、還元が進んだと考えられる。

図8に各プラズマ照射時間における電気化学評価 (LSV:リニアスイープボルタンメトリー) の結果を示す。プラズマ照射時間を増加させることにより触媒活性が向上し、照射時間60分でORR電位0.8V、電流密度0.02mAとそれぞれ最大値が得られた。プラズマ照射時間をさらに増加させると、ORR電位および電流密度は減少した。プラズマ照射により、還元による触媒活性向上効果とエッチングによる触媒の分解効果が同時におこり、本実験での最適なプラズマ照射時間は60分であった。

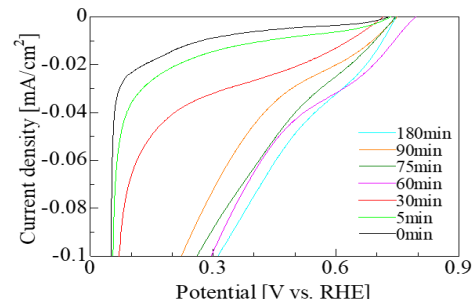
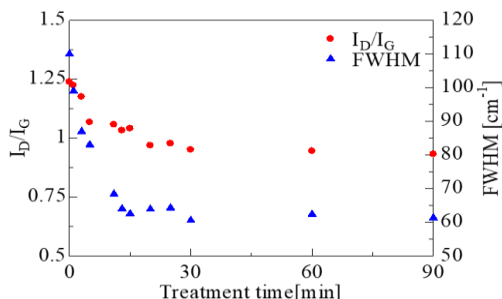
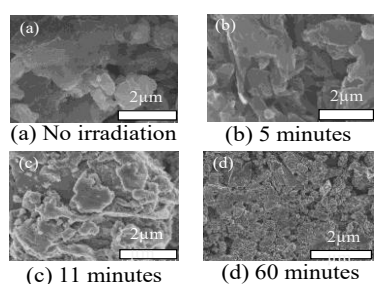


図6 FePc/rGOの表面SEM像。

図7 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>とGピークのFWHMの照射時間依存性。

図8 LSV評価の結果。

### 3) 新規金属錯体および触媒担体の開発

#### 【研究成果】

比率1/0.5のFeAzPc/GO分散液と比率1/0.3のFeAzPc/KB分散液をそれぞれ作製し、乾燥させることで粉末を作製した。作製した粉末に大気圧プラズマを照射した。

図9に表面SEM像を示す。(a) FeAzPc/GO (プラズマ照射なし)、(b) FeAzPc/KB (プラズマ照射なし)、(c) FeAzPc/GO (プラズマ照射30分)、(d) FeAzPc/KB (プラズマ照射30分) である。(a) FeAzPc/GOと(b) FeAzPc/KBを比べると、FeAzPc/GOでは平面状構造体上に、FeAzPc/KBでは空孔を有した3次元構造上に、粒子状の物質が分散している。30分のプラズマ照射を行うと、FeAzPc/GOではエッチングにより平面状構造体が分解されたが、FeAzPc/KBでは表面形状の変化は見られたものの分解は見られなかった。

図10にFeAzPc/KB、図11にFeAzPc/GOの各プラズマ照射時間におけるLSVの結果を示す。プラズマ照射時間120分において、FeAzPc/KBはORR電位1.03V、電流密度9.26mA、FeAzPc/GOはORR電位0.965V、電流密度7.16mAであった。これらの結果より、金属錯体はFeAzPc、触媒担体はKBが触媒活性が優れるということが明らかになった。

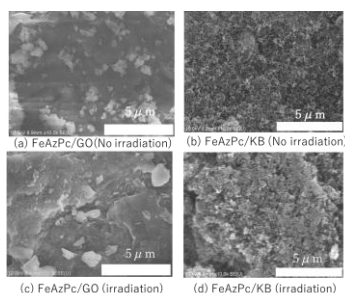


図9 表面SEM像。

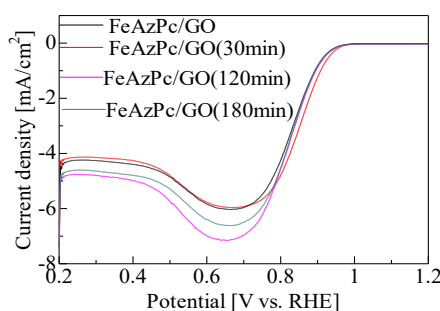


図10 FeAzPc/KBのLSV。

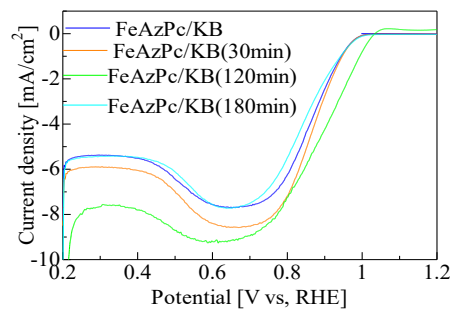


図11 FeAzPc/GOのLSV。

### 4) 新規リチウム硫黄電池の開発

#### 【背景と研究方法】

本研究では、次世代高エネルギー密度蓄電デバイスとして注目されているリチウム硫黄電池を対象とし、カーボンナノウォール (carbon nanowall: CNW) を活用した新規正極構造の創出と、その知的財産化を目的として研究を実施した。リチウム硫黄電池は理論的に非常に高いエネルギー密度を有する一方で、硫黄および放電生成物の低導電性や、電解液中へのポリスルフィド種の溶出に起因するシャトル効果など、実用化に向けた複数の技術課題を抱えている。これまで20年以上にわたり、プラズマを用いたカーボンナノウォールの製造技術および構造制御、さらに金属ナノ粒子や生体分子を用いた表面修飾技術の開発を行ってきた。本助成事業では、これらの基盤技術を電池材料分野へ展開することを目的とし、Ni箔上に形成したグラフェン層およびその上に垂直方向に成長させたCNWを電子伝導骨格として利用する新たな正極構造を考案した。具体的には、CNWの壁面に硫黄を導入するとともに、CNWの隙間に電解液を保持させることで、硫黄の反応場を電極内部に三次元的に構築する構造を提案した。さらに、本構造ではCNWの上端部を多孔質セパレータと接触または近接させる点に特徴があり、これによりポリスルフィド種の電解液中への拡散を抑制し、シャトル効果の低減を図ることが可能となる。このような構造的工夫により、硫黄活物質の利用効率向上、電極構造の安定化、さらには高エネルギー密度化および長寿命化が期待される。

#### 【研究成果】

CNWの形成条件検討や硫黄導入プロセスの検討を進めるとともに、電池構造としての成立性を重視した概念設計を行った。現時点では電池特性に関する詳細な評価データは取得段階にあるが、構造的な新規性および将来的な展開性が高いと判断し、大学を通じて発明届出書を提出し、特許申請に向けた手続きを完了した。本研究により、カーボンナノウォール技術を基盤とする新たな硫黄系電池正極構造の知的財産を創出できたとともに、今後の実験的検証、産学連携研究、さらには高エネルギー密度蓄電デバイス開発への展開に資する重要な研究基盤を構築できたと考えている。

### 5) 3次元ナノグラフェンを基盤とする酵素型グルコース燃料電池の開発

#### 【背景と研究方法】

本研究では、カーボンナノウォール (CNW) を基盤とする3次元ナノグラフェン材料に着目し、エネルギー変換およびバイオ応用を志向した次世代グリーンプラットフォームの構築を目的として研究を

行った。CNWは、基板に対して垂直に成長する多層グラフェンシートからなる3次元ネットワーク構造を有し、高い比表面積、優れた電気伝導性、化学的安定性、ならびに金属ナノ粒子や生体分子を高密度に担持できる点に大きな特徴がある。

### 【研究成果】

これまで蓄積してきたプラズマCVD法によるCNWの製造および構造制御技術を基盤として、CNW表面の機能化およびエネルギーデバイス応用への展開を進めた。具体的には、大気圧プラズマ処理を用いてCNW表面を化学修飾し、グルコース酸化酵素（Glucose Oxidase：GOD）などの触媒酵素をCNW表面に固定化する手法を確立した。得られたGOD修飾CNWについて、比色法および電気化学測定により酵素活性の評価を行った結果、CNW膜の厚さ、すなわち有効表面積の増大に伴い、グルコース反応に由来する過酸化水素生成量が増加することが確認された。このことから、GODがCNWの先端部のみならず、壁面全体にわたって有効に固定化されていることが示唆された。また、GOD修飾CNW電極を用いたサイクリックボルタンメトリー測定において、グルコース濃度に依存した明瞭な酸化電流応答が観測され、電極材料としての有用性が確認された。さらに、本研究では、CNWを電極基材とした酵素型グルコース燃料電池を実際に構築し、その発電特性を評価した。その結果、従来報告されている分散型カーボンナノ材料を用いた同種デバイスと同程度の出力特性が得られ、CNWがバイオ燃料電池用電極材料として有望であることが実証された。本助成事業により、CNWの3次元構造と表面機能化を活用したエネルギー変換・バイオセンシング応用の可能性を体系的に示すことができた。これらの成果は、燃料電池や二次電池、化学・バイオセンサといった幅広い分野への応用が期待されるものであり、今後の産学連携研究および知的財産創出へと発展可能な研究基盤を構築できたと考えている。

## 2-2

### 02班: 見る 材料物性評価

#### 1) その場形成負極/LATP固体電解質界面におけるリチウム蓄積の充電速度依存性

##### 【背景と研究方法】

現在、短時間で充電可能な全固体リチウム(Li<sup>+</sup>)イオン電池の開発が進められている。これまで、高速充電に伴う電池容量の減少が報告されており、これは抵抗の高い電極と固体電解質界面におけるLi<sup>+</sup>イオン移動速度の低下によると考えられる。この事実を明らかにするため、充電時の電極および固体電解質界面の局所的なLi<sup>+</sup>イオンの移動量および蓄積量を定量的に評価する必要がある。本研究では反跳粒子検出(ERD)法を用いて、異なる速度で充電された全固体Li<sup>+</sup>イオン電池中の負極/固体電解質界面近傍のLi濃度分布をその場で測定し、界面におけるLi<sup>+</sup>イオン移動の充電速度依存性について調べた。

マグネトロンスパッタリング蒸着装置を用いて、厚さ約100 nmのLiCoO<sub>2</sub>薄膜を寸法25.4 mm×25.4 mm×150 μmのLATPの片側に正極として蒸着した後、厚さ約10 nmのAuおよびPtをLiCoO<sub>2</sub>およびLATP側に集電体としてそれぞれ蒸着してAu/LiCoO<sub>2</sub>/LATP/Pt全固体Li<sup>+</sup>イオン電池試料を作製した。この試料を低速(0.31 mV/s)、中速(0.78 mV/s)および高速(1.56 mV/s)の各充電速度で2.8 Vまで印加しながらAu/LiCoO<sub>2</sub>/LATP/Pt試料中のLATPその場負極および固体電解質におけるLi濃度分布を9 MeVのO<sup>4+</sup>イオンビームを用いたERD法により測定した。

##### 【研究成果】

2.8 Vまで低速、中速および高速充電されたAu/LiCoO<sub>2</sub>/LATP/Pt試料のPt/LATP側におけるERDスペクトルより、充電時のLATP中のLi濃度は印加電圧の増加とともに徐々に増加するが、2.8 Vにおける最終蓄積Li濃度は充電速度の増加とともに減少することがわかった。このLiCoO<sub>2</sub>正極からLATPその場負極まで駆動されるLi移動量の充電速度依存性は、LiCoO<sub>2</sub>中のLiが多量にLiCoO<sub>2</sub>/LATP界面へ移動すると、Li同士の衝突や濃度勾配によるLiの逆流が生じ、LiがLiCoO<sub>2</sub>からLATPへ移動し難くなることを示すと考えられる。

#### 2) 全固体リチウム電池中のリチウムイオン伝導に対する水素の効果

##### 【背景と研究方法】

現在、全固体Li<sup>+</sup>イオン電池内の正極として使用されるコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)は、硫化物系の正極より低いLiイオン伝導特性を有するが、水分と反応して有毒なガスを発生させないため、大気雰囲気環境における取り扱いが可能である。しかしながら、本研究室では、LiCoO<sub>2</sub>は常温水(H<sub>2</sub>O)分解により生成された水素(H)を吸収する材料であることを発見した。LiCoO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>O中に浸漬されると、バルク内のLi原子が表面へ偏析してLi空孔を形成する。その際に電気的中性を保つために形成される酸素(O)空孔とH<sub>2</sub>Oが反応してHと水酸(OH)基に分解し、生成されたHはバルク内を拡散およびエネルギー的に最も安定なO空孔に占有する常温水分解によるH吸収および貯蔵のメカニズムが提案されている。従って、全固体Li<sup>+</sup>イオン電池のLiCoO<sub>2</sub>正極材料中に吸収されたHが、充放電時におけるLi<sup>+</sup>イオン伝導に

影響を与えることが考えられる。本研究では、ERD法を用いて、 $\pm 2.8$  Vまでの電圧を印加しながら、H濃度の異なる全固体 $\text{Li}^+$ イオン電池( $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$ )試料の $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 正極およびLATP固体電解質( $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ )界面近傍のHおよびLi濃度(x)をその場で同時に測定し、 $\text{Li}^+$ イオン伝導に対するHの効果について調べることを目的とした。

初めに、液体窒素( $\text{N}_2$ )トラップ付きマグネトロンスパッタリング装置を用いて Arガス中の $\text{H}_2\text{O}$ 含有量を制御し、Hが $\text{LiCoO}_2$ 正極に含有および非含有された $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$ 試料を作製した。次に、作製した試料に $\pm 2.8$  Vまでの各電圧を印加したときに得られる電流値が平衡に達した後、9 MeVの酸素( $\text{O}^{4+}$ )イオンビームを用いたERD法を利用して、 $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面近傍のHおよびLi濃度分布を測定した。

### 【研究成果】

充電時において得られたERDスペクトルから、 $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面近傍におけるLi濃度は印加電圧の増加とともに減少するが、H非含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ からのLiの脱離速度は、約1.8 Vまでの充電において、H含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ からのLiの脱離速度よりも高いことがわかった。初期充電(高Li濃度( $0.6 < x \leq 1.0$ ))において、 $\text{LiCoO}_2$ 正極中を占有するHが $\text{Li}^+$ イオンの移動を妨げ、 $\text{LiCoO}_2$ からの脱離を抑制していると考えられる。また、1.8 V以上の場合、H非含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のxの値は徐々に減少し、2.8 Vで約0.10 molに達するが、H含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のxの値は約0.05 molであった。最終充電(低Li濃度( $0.05 < x < 0.15$ ))時では、HがLiの電荷保障として正極中のLi空孔に存在することでLi欠損に伴う $\text{LiCoO}_2$ 結晶構造の緩和および $\text{LiCoO}_2$ とLATP間の格子不整合(ミスマッチ)の削減により、 $\text{Li}^+$ イオンの $\text{LiCoO}_2$ からの脱離が促進されることが考えられる。放電時において得られたERDスペクトルから、 $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面近傍におけるLi濃度は印加電圧の増加とともに増加するが、LATP中の負極からのLiの脱離速度は、H含有に伴う $\text{LiCoO}_2$ 結晶構造の緩和および $\text{LiCoO}_2$ とLATP間の格子不整合(ミスマッチ)の削減により高いことがわかった。また、-1.8 V以上の場合、H非含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のxの値は印加電圧の増加とともに徐々に増加し、-2.8 Vで約1.03 molに達し、充電前と同程度であるが、H含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のxの値は約1.13 molに達し、充電前よりも高いことがわかった。

充放電時におけるH非含有および含有 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のLi挙動モデルを考慮すると、初期放電(低Li濃度)時において、HがLiの電荷保障として正極中のLi空孔に存在することで、 $\text{Li}^+$ イオンの $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中への移動を促進し、また、最終放電(高Li濃度)時では、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中の $\text{Li}^+$ イオン移動および占有を妨げていると考えられる。これらの過剰な $\text{Li}^+$ イオンの移動は、全固体 $\text{Li}^+$ イオン電池における過充電および過放電に相当するため、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のHの存在は、全固体 $\text{Li}^+$ イオン電池のサイクル効率および電池寿命の低下を導く可能性があることを示唆していると考えられる。従って、Hを含まない $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 正極を作製することは全固体 $\text{Li}^+$ イオン電池の開発において重要であることが結論づけられる。

## 2-3

### 1) 高容量Liイオン電池の実証 Ge負極の開発

#### 【背景と研究方法】

現在、電気自動車(EV)の需要増大に伴い、リチウムイオン電池(LIBs)にはEVの航続距離を伸ばすための高容量化が求められている。本研究では、この課題を解決するために従来の負極LIB材料の約4倍の容量を持つGe(1,624 mAh/g)に着目した。Geの課題である低い導電率(2.17 S/m)を改善するため、高い導電率をもつSn( $9.17 \times 10^6$  S/m)をGeに添加した材料を開発することでLIBsの性能向上を試みた。本研究の目標は、プラズマプロセスを用いてGe系薄膜の物性、並びにナノ構造を制御することで耐久性に優れた高容量Ge負極LIBsを開発することである。

通常のArではなくHeガスを用いたRFプラズマスパッタリング法により、 $\Phi 15$ の銅基板上にGeSn負極膜を作製した。ターゲットにはGeSn(6 at%)を用いた。実験パラメータとしてターゲット-成膜基盤間距離zを5 mmとし、ガス圧力を0.3 Torr、0.5 Torrと変化させた。プラズマ生成のためのRF投入電力は60 Wとした。作製したGeSn負極とLi箔、セパレータ、電解液を用いてLIBsを作製した。評価方法としては走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた負極膜の形態評価と定電流充放電試験による電池容量評価を行った。

#### 【研究成果】

図12にHeガス圧力を0.3 Torr、0.5 Torrし、z = 5 mmの条件で成膜したGeSn薄膜の表面と断面のSEM像を示す。0.3 Torrでは直径292 nmの1次元状のナノワイヤーがスポンジ形状に堆積したナノ構造膜となった。一方、0.5 Torrのものは粒径500 nm程度のナノ粒子が堆積した3次元的な膜となった。今回、開発したプラズマ材料プロセスでGeSn材料ナノ構造膜の形態制御を達成した。図13に作製したGeSn負極LIBsの充放電容量のサイクル特性を示す。4種類のナノ形態のポーラス膜負極を作製し試験した。その結果、粒径57nmと64nmのポーラス膜LIBs(●、●)で高い容量が得られた。特に粒径57 nmのナノ粒子膜において100サイクル後、696 mAh/gの高い容量を示し、従来グラファイト負極電池の約2倍の値を達成した。一方、1次元ワイヤー形状を部分的に有する負極(●、●)では、電池の容量が得られず今後の課題である。

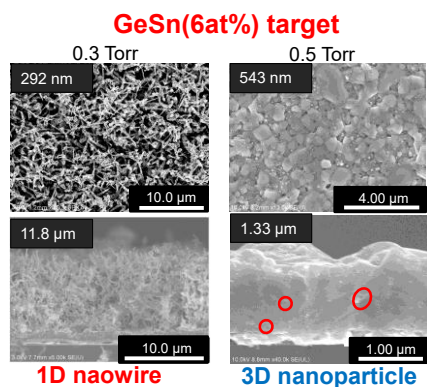


図12 GeSn材料ナノ構造膜負極の形態制御に成功した。

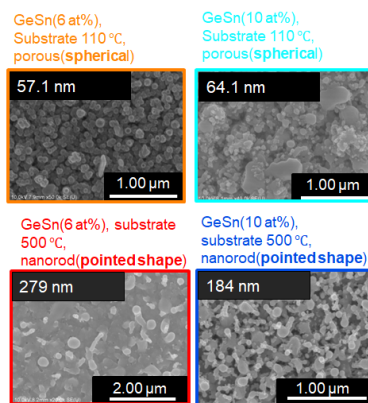
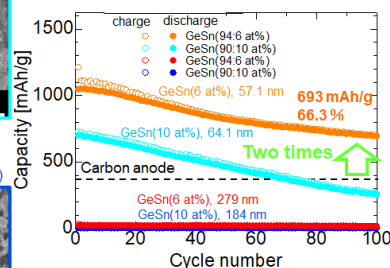


図13 GeSn負極Liイオン電池で639 mAh/gの電池容量を実現し、従来Liイオン電池の2倍の容量を達成した。



## 2) 次世代Liイオン電池の実証 Ge/LiAlGePON負極の開発

### 【背景と研究方法】

現在、リチウムイオン電池(LIBs)はスマートフォンやノートPCなどに幅広く応用されている。従来より負極材料として用いられているグラファイト(C)は容量劣化し難い優れた特徴を持つ。一方、理論容量が372 mAh/gと現代の増加するエネルギー需要を満たす値として限界に近くなり、C負極に代わる高容量、かつ長寿命な負極材料が求められている。本研究では、C負極の4.3倍の理論容量(1,600 mAh/g)を有するゲルマニウム(Ge)に注目した。しかし問題点としてGeは充放電を繰り返すことで容量劣化し易い材料である。そこで、負極/電解液界面層SEI(Solid Electrolyte Interphase)の制御を行い劣化のない電池を開発した。具体的には、プラズマプロセスを用いて新規に高イオン伝導性を有する窒素含有LiAlGePO(LAGP)固体電解質を作製しGe負極と複合化し、人工的なSEI層を有する新型LIBsを開発した。

成膜はRF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリング法により行った。LAGP薄膜は、ターゲット-基板間距離を40 mmとし、プラズマ発生のために20 W(3.95 W/cm<sup>2</sup>)のRF電力を印加した。ArとN<sub>2</sub>の混合ガスを放電ガスとし、総ガス流量を20 sccm、N<sub>2</sub>の流量比を0-50 %の間で変化させた。銅板上に成膜し、交流インピーダンス法(EIS)によりイオン伝導率を求めた。Ge薄膜はArガス雰囲気下で、ターゲット-基板間距離を50 mmとし、60 W(11.84 W/cm<sup>2</sup>)のRF電力を印加し成膜を行った。同条件でLAGPとGeを混ぜ合わせた混合膜、Ge上にLAGPを重ねた積層膜を負極としたLIBsを試作し、充放電試験により容量のサイクル特性を評価した。

### 【研究成果】

図14にLAGP薄膜のイオン伝導率のプラズマ中窒素ガス導入量依存性を示す。放電ガス流量の窒素比を変化させた結果、全体の25 %の時、最大イオン伝導率1.42×10<sup>-5</sup> S/cmを観測し、窒素を導入しなかったものに比べ、約1.6倍の向上を示した。

図15にGeとLAGPの複合負極LIBsのサイクル特性を示す。積層負極(●)は、200サイクル後の容量は828 mAh/gとなり、初期から劣化のしない容量維持率100 %を示した。混合負極(●)も安定したサイクル特性を示し、200サイクル後の容量は1,139 mAh/gとなった。このように高容量GeとLAGPを組み合わせることにより、容量劣化を大幅に改善し、200サイクルで1,000 mAh/g以上の高容量を達成した。

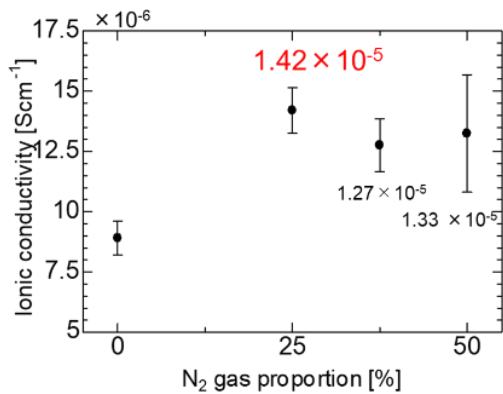


図14 イオン伝導率 - 窒素導入量依存性。  
10<sup>-5</sup> S/cm のイオン導電率を達成した。

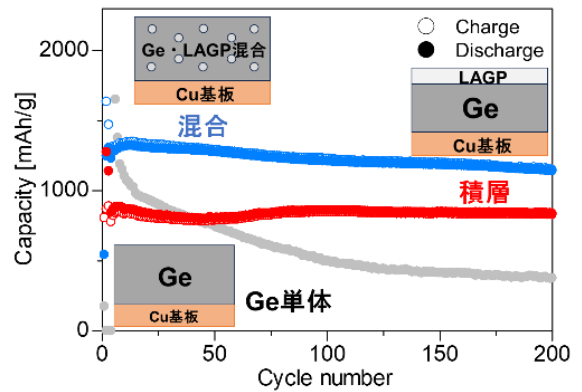


図15 新規 Ge/LAGP 複合負極 Li イオン電池のサイクル特性。200 サイクル後も 828 mAh/g の高容量を維持し、高容量と長寿命を達成した。

### 3) 次世代Liイオン電池の実証研究 Ge/C負極の開発

#### 【背景と研究方法】

現在、リチウムイオン電池 (LIBs) はスマートフォンやPCなどに広く使用されている。従来の負極材料であるカーボン(C)は理論容量372 mAh/gであり容量劣化しにくい優れた材料である。一方、問題点として製品は電池容量の理論限界に達しつつあり、C負極に代わる高容量、かつ長寿命な負極材料が必要となっている。本研究では理論容量1,600 mAh/gとCの4倍以上の容量を有しているゲルマニウム(Ge)に注目した。しかし充放電の繰り返しにより、劣化しやすいという課題がある。そこで本研究の目標は、容量の大きいGeと、劣化しにくいCを複合させることで高容量、かつ長寿命な負極をプラズマプロセスを用いて新規探索することにある。

2元スパッタリング装置を用いてアルゴン(Ar)ガス雰囲気下でΦ15の銅基板に成膜を行った。実験はカソード-基板間距離を20、30、40、50 mm、またRF電力を30、45、60、90 Wと変化させて、1)GeとCを混ぜ合わせた混合膜と2)GeとCを2層や3層に重ねた積層膜を作製した。成膜したGe/C複合負極を用いてLIBsを作製した。その後、充放電装置を用いて定電流試験を行い、電池の充放電容量のサイクル特性を評価した。

#### 【研究成果】

図16にGe/C混合膜負極電池のサイクル特性を示す。混合膜負極はC比率15 at%から37 at%まで組成比を変化させた。その結果、C比率20 at%(●)の混合膜負極で最大放電容量1,118 mAh/gを観測し、最も高容量な負極となった。しかし、容量の低下を防ぐことはできず今後の課題と考える。図17にGe/C積層膜負極電池のサイクル特性を示す。Ge単層膜負極(●)と比べ3層膜負極(C/Ge/C)(●)では容量はGe単層膜と同程度であるが、容量低下のない極めて安定なサイクル特性を示し、最終的に従来C負極の理論容量の3倍である容量910 mAh/gを90サイクル維持することに成功した。

【組成比によるGeC混合膜負極電池のサイクル特性】

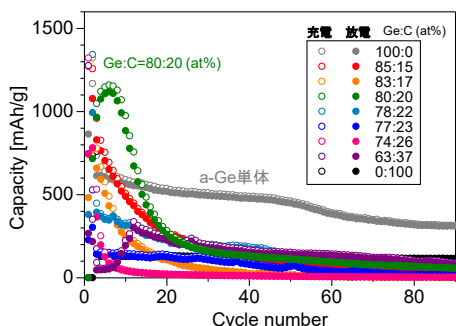


図16 Ge,Cの組成混合比制御を実現。  
組成比でLiイオン電池の容量が大きく  
変化した。

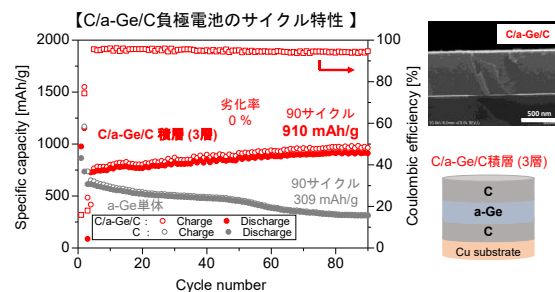


図17 C/Ge/Ge 積層負極のサイクル特性。90 サイクル後も容量  
の劣化無く、910 mAh/g を達成し、高容量と長寿命を実証した。

#### 4) 次世代Liイオン電池の実証研究 Siナノワイヤー負極の開発

##### 【背景と研究方法】

今後、電気自動車での車載用バッテリーとしての需要が増加すると考えられており、高容量化と高耐久性化が求められている。従来用いられている負極材料はグラファイト(C)であり、耐久性に優れた高い容量維持率を持つが容量は高くない。そこで近年では、IV族半導体であるシリコン(Si)が負極材料として注目されている。Siの理論容量は4,200 mAh/gとグラファイトの理論容量の372 mAh/gに比べ10倍以上の高い理論容量を有しており、最も注目されている負極材料である。しかし、充放電時における400%の体積膨張により、粒子同士の接触による微粉化やクラックが原因で膜が集電極から剥離し、サイクル数とともに容量が劣化してしまうことが問題とされている。この対策として、従来のマイクロサイズの粒子からナノサイズの粒子へ粒径を小さくすることや、球形の粒子からワイヤーへと形状を変化させることで体積膨張を抑制することが提案されている。本研究では高容量化が可能なSiに着目し、体積膨張を抑制するために高導電率であるSnをドーピングしたSiSn材料を負極に用いた。負極の作製方法として、均一に成膜でき、集電極への付着力が強く、膜質の精密制御が可能なRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。また、成膜した薄膜に大気圧下でアニールを行うことで体積膨張を抑制できる酸化膜を形成し、高容量と高耐久性の両特性を有するLiイオン電池を実現した。本研究では用いたRFマグネトロンスパッタリング装置の概略を示す。スパッタリングターゲットには1インチサイズ(25.4 mm)のSiSn(Si:Sn = 94:6 at%)を用いた。

##### 【研究成果】

プラズマ生成ガスにHeを用い、RF電力80 W(15.8 W/cm<sup>2</sup>)、ガス圧力100、300 mTorr、ターゲット-基板間距離20 mmの条件で負極膜の作製を行った。負極膜を作製する基板温度を50、100、300、400、500°Cと変化させた。図18にSi膜表面と断面のSEM写真を示す。基板から垂直にSi材料が1次元ワイヤー形状で垂直方向に形成された。またその平均直径は156 nmであった。また膜の密度は0.56 g/cm<sup>3</sup>と結晶状態のバルクSi材料の約1/5であり空間を有するナノポーラス膜が作製できた。このナノ空間はLiとの合金時のSiの体積膨張を緩和する空間となり、材料の機械的劣化を防止できる構造と考えられる。

図19にこのSiナノワイヤー材料を負極とするLiイオン電池の充放電容量のサイクル特性を示す。15サイクルまで徐々に充電電流を増大させたため容量の低下が観測された。それ以降の定電流0.1-Cレートでは劣化はほとんど観測されず100サイクル後で1,237 mAh/g、200サイクル後で1,060 mAh/gとなり、従来カーボン負極の3.5倍の高容量を達成した。本研究で開発したSiSnナノワイヤー構造がLiイオン電池負極に極めて適したナノ形態を有していることを実証した。

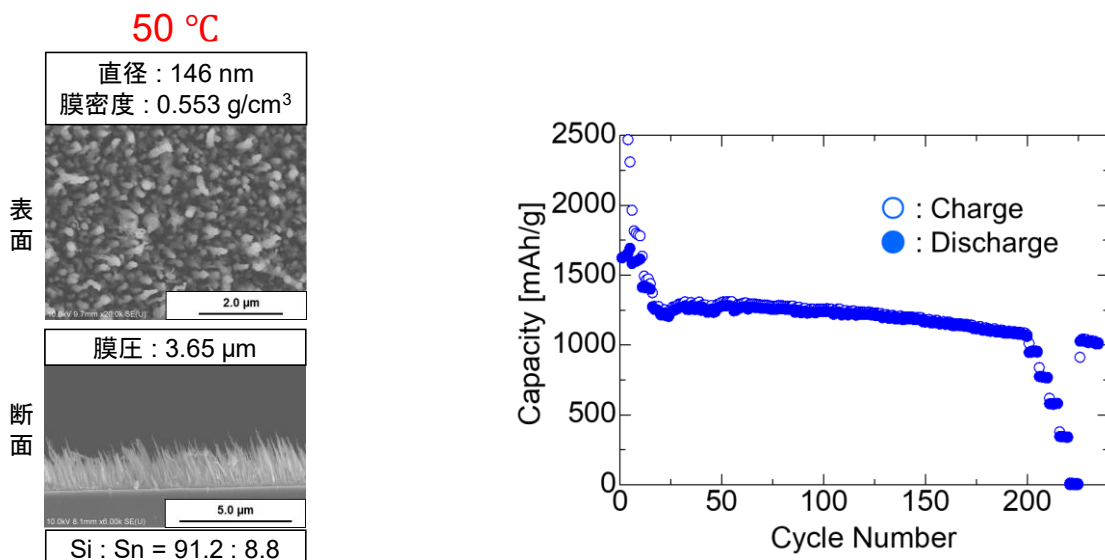


図18 基板から垂直に配向する1次元SiSnナノワイヤー負極形成に成功した。

図19 Siナノワイヤー電極負極のLiイオン電池のサイクル特性。200サイクル後、1060 mAh/gを達成し高容量と長寿命を達成した。

## 5) 次世代全固体型Liイオン電池の実証研究

### 【背景と研究方法】

次世代の2次電池として、有機電解液を使用しない無機固体電解質を用いたLiイオン電池の実現が求められている。全固体型Liイオン電池の利点は、有機物と異なり不燃性であり発火の危険を大きく低減できる点(安全性)、また低温でも凍ることなく使用できる点(用途拡大)、1個の電池セルをスタックした直列作製が可能となり複数セルを接続した電池パックの体積、重量を大きく低減できる点(軽量化、長時間駆動)、また電解質と電極の界面にLiイオンの密度勾配が形成され難く、高密度Liイオンを電極に接続でき、そのため界面でのLiイオンの輸送を拡散ではなく、電界駆動できる点(高パワー駆動)の4点である。本研究では全固体Liイオン電池の試作を行った。固体電解質膜の作製には0.5-1  $\mu\text{m}$ のナノ粒径を持つ結晶LiAlGePO粉末を用いた。この粉末を140 MPaの1軸加压成形でプレスしペレットを作製し、その後、大気中で900°Cで6時間焼成し、厚さ1.2 mmの焼結体を作製した。

### 【研究成果】

LiAlGePO焼結体の表面SEM像を図20に示す。ナノサイズの粉末はほぼ観測されず5  $\mu\text{m}$ 程度まで結晶粒径が増大し、その結晶粒子同士が部分的に結合(焼結)している様子が確認できた。また厚さ1.2 mm、直径8.5 mmのLiAlGeP焼結体のイオン導電率を交流インピーダンス計測で測定した。図20に示すように2つの円が観測され、小さい円から結晶粒子のイオン導電率、大きい円から粒子結合界面(粒界)のイオン導電率を導出した。その結果、結晶粒子のイオン導電率は $6.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、粒界のイオン導電率は $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と算出され、 $10^{-4} \text{ S/cm}$ 台の高いイオン導電率を有する無機固体電解質の膜を作製出来た。

実際にこのLiAlGePO膜を用いて、全固体型Liイオン電池を作製した。電極に直径6 mmのGe膜と対向電極に直径4 mmのLi-In膜を使用した。充放電容量のサイクル特性を図21に示す。充電量(青線)に対し放電容量(赤線)はその20%程度であり、その放電量は $0.5\text{-}1 \mu\text{Ah/cm}^2$ であった。また、充放電サイクルを続けると60サイクル付近で容量が無くなるなど不安定な挙動も示した。実用化には $50 \mu\text{Ah/cm}^2$ の安定サイクル駆動が必要不可欠であり、今後の改善が必要不可欠である。

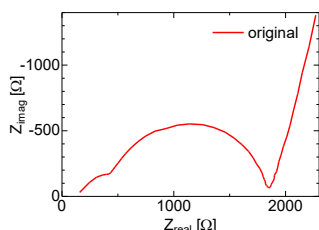
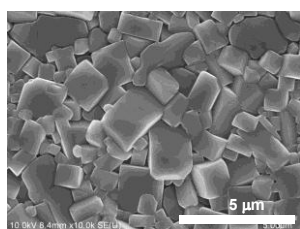


図20 LiAlGeP電解質膜のSEM像と交流インピーダンス測定結果。イオン導電率 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の電解質膜を実現した。

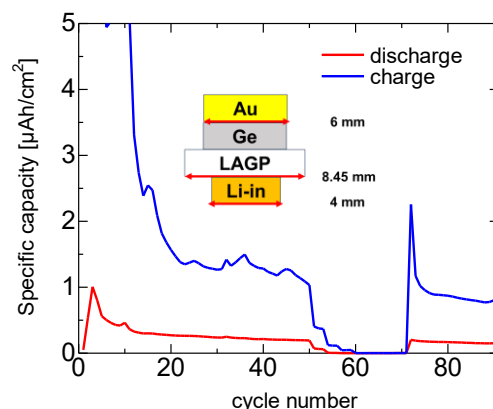


図21 LiAlGeP電解質の全固体Liイオン電池の充放電容量のサイクル特性結果。現在まで最大 $1 \mu\text{Ah/cm}^2$ 程度の放電容量となり、今後50倍以上の性能向上が必要である。

## 6) 有機化合物の結晶化に伴ったエネルギーハーベスティング技術の開発

### 【背景と研究方法】

エネルギーハーベスティングとは、身の回りにある様々な形態のエネルギーを電気エネルギーに変換する技術であり、排熱や静電気などをエネルギー源にできる点で注目されている。その一例として、摩擦ナノ発電やエレクトレット発電が挙げられ、摩擦や振動など力学的エネルギーから発電される素子の開発が進んでいる。これらの発電素子は、帯電性能や双極子モーメントの配向性の異なる2種類の素材で構成される。これら異素材の接触と剥離を繰り返したときの帯電を電流に変換することで発電が可能となる。したがって、発電素子の開発には分極した構造体を構築することが重要である。そこで本研究では、双極子モーメントを有するアミド基を2箇所に持つアミノ酸誘導体に着目した。この1分子内に双極子モーメントを複数箇所に持つアミノ酸誘導体は、結晶形に基づいた分極した構造構築が可能であると考えられ、より効率的な発電現象に繋がることが期待される。

## 【研究成果】

アルキル鎖長を変えたリジン誘導体を合成し、融液法に基づいて結晶化したときの帯電について検討を行った。リジン誘導体をアルミ基板上で融解させたのち、室温で冷却することにより結晶化しているときの表面電位を経時的に測定した（図22）。アルキル鎖長の短い誘導体（2C8、2C12）は表面電位の変化がほとんど見られなかった。これに対し、2C16は116.2Vまで表面電位が上昇し、2C18は-190.2Vまで下降することが観測された。また、FT-IR測定により、帯電を示さなかった2C8と2C12はアミノ酸誘導体に設計したエステル部分のC=O部分が水素結合を形成していることがわかった。つまり、アミドアミド間のほかにアミドエステル間での水素結合が生じることで双極子モーメントの配向が無秩序になると分極した結晶構造を構築できないことが示唆された。これに対し、帯電を示した2C16と2C18はアミドアミド間での水素結合とアルキル鎖のパッキングにより、双極子モーメントの配向が整列した結晶構造を構築し、自発分極を発現したと考えられる。次いで、加熱と冷却を繰り返したときの融解と結晶化に基づく表面電位の変化を評価した（図23）。リジン誘導体を加熱により融解したところ、帯電していた表面電位は0Vになり放電されることが示唆された。2C16と2C18は、結晶化により再現性よく帯電し、融解により繰り返し放電できることが示唆された。比較として合成した1箇所のアミド結合を設計したグリシン誘導体ではアルキル鎖の長さに関わらず、表面電位の変化がほとんど見られなかった。この結果は、アミド結合を2箇所にも有しているリジン誘導体が結晶化する過程において自発的に分極構造を構築したことを示唆し、発電素子の設計指針を見出すことができた。

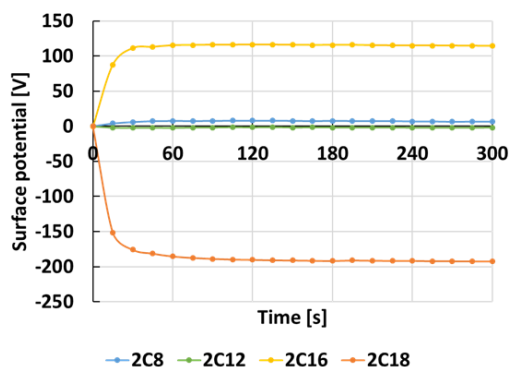


図22 リジン誘導体の結晶化に伴った表面電位の経時変化。

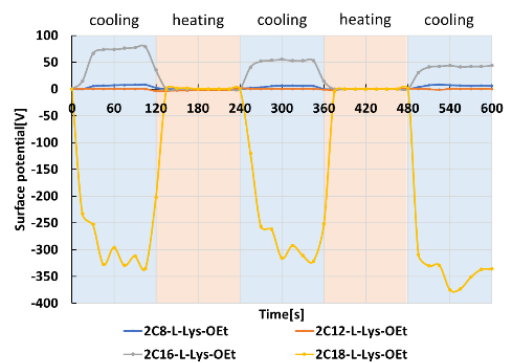


図23 融解と結晶化を繰り返したときの表面電位の変化。

大学からプレスリリース成果を下記にまとめる。

1. 「容量3倍で長寿命な次世代の全固体Liイオン電池実現へ -新たな Ge 複合負極の開発に成功-」 2025年2月17日
2. 「半導体負極の界面制御により 高容量かつ長寿命なLiイオン電池を実現 -全固体電池負極への展開を期待-」 2024年2月26日
3. 「全固体リチウムイオン電池材料の展開に期待 低温プラズマプロセスで1次元Si/Sn ナノ材料負極のシングルステップ作製に成功 ~高容量Liイオン電池を実証~」 2023年9月11日
4. 「低温プラズマプロセスでGeSnナノ構造負極膜の作製に成功 ~高容量Liイオン電池実現に期待~」 2022年2月2日
5. 「Powering the future Unlocking the role of hydrogen in lithium-ion batteries」 January 26, 2024
6. 「リチウムコバルト酸化物が水を分解して水素を生成することを世界で初めて発見~使用済みリチウムイオン電池のリサイクルが水素社会の実現を後押しする可能性~」 2024年1月4日
7. 「世界初 空気中の水と二酸化炭素でメタン燃料合成 身近な原料、環境負荷低減 名城大・広島大チーム」 2023年2月23日

それ以外にも下記の主要な成果を得た。

- 金属錯体担持炭素触媒に水素ガスを用いたプラズマ処理を行うことで、低環境温度で有害な薬品を使用せずに、触媒活性を向上できることを示した。
- 1 Vを超えるORR電位を発現できるFeAzPc/KBの調製技術を開発した。
- 太陽光などの余熱を電力に変換する発電システムの基盤となる知見を得た。
- アミノ酸を基とした環境負荷の低い発電素子を新たに開発した。

### 3. 今後の展望

本研究センターの使命(数値目標)は1)電解液型Liイオン電池で容量2,000 mAh/g(市販品の6倍の値)を達成すること(長時間駆動)、2)その高容量を100-200サイクル以上維持すること(長寿命)、また3)次世代の全固体型Liイオン電池をブレイクスルー(50 mAh/cm<sup>2</sup>)することにある。1)、2)の目標に対し3年間の活動で、200サイクル時で市販品Liイオン電池の2.5倍(図15)、3倍(図17)、3.5倍(図19)と毎年最高値を更新し、名城大発のオリジナル電池として大学からプレスリリースしてきた。現状で200サイクル時の容量は1,060 mAh/gとなっている。現在は目標値を超える2,016 mAh/gを観測しており、劣化改善を誠意進めている。また、3)の次世代の全固体型Liイオン電池に関して、今年度、電池駆動を達成した。この1)、2)、3)の目標値の達成には、継続的な電池センターを核とした専門化集団の活動が必要不可欠である。センターでは最先端の大きかりな電池研究装置を導入し、活用した。例えば電池作製に必要な試作用グローブボックス、電池充放電試験装置など吉野名誉センター長の実験室に設置し、随時、100個の電池を試作し、評価できる仕組みを短期間で構築した。この貴重な大学の共有財産である電池設備を有効に活用し、大学内の電池に精通したメンバーが集結することで、下記に掲げる野心的な研究目標を達成できると確信している。

目標①：電解液型電池での2,000 mAh/gの200サイクル安定駆動。

目標②：次世代全固体型電池での50 mAh/cm<sup>2</sup>の実証。

目標③：上記2つの電池の社会実装。

### 4. 学術論文、学会発表の記録

#### 【査読付き 英文雑誌論文 全34編】

1. “Amorphous Ge/LiAlGePO composite anodes with a multistacking structure developed via co-sputtering for high-capacity Li<sup>+</sup>-ion batteries”, D. Fujikake, T. Omae, Y. Ikebe, G. Uchida, Advanced Materials Technologies Vol. 10, 2401523 (2025).
2. “Nanoporous Helium-Silicon Co-Deposition Thin Film via Plasma-Assisted Process for Lithium-Ion Battery Anodes”, S. Kajita, G. Uchida, H. Tanaka, Y. Yamamoto, N. Ohno, Advanced Energy and Sustainability Research Vol. 6, 2400300 (2025).
3. “Effect of atmospheric pressure non-equilibrium plasma pre-treatment of polyethylene/polypropylene on epoxy adhesively bonded joints”, K. Takenaka, R. Koyari, S. Shigemori, G. Uchida, Y. Setsuhara, Plasma Processes and Polymers Vol. 22, e70072 (2025).
4. “Effect of surface treatment using non-thermal atmospheric pressure plasma jet on dissimilar material direct joining using Polyetheretherketone”, K. Takenaka, S. Nakamoto, M. Shimabukuro, A. Jinda, R. Koyari, S. Shigemori, K. Ueno, S. Toko, G. Uchida, M. Kawashita, Y. Setsuhara, Surfaces and Interfaces Vol. 79, 108187/9pages (2025).
5. “Development of nanostructured Ge/C anodes with a multistacking layer fabricated via Ar high-pressure sputtering for high-capacity Li<sup>+</sup>-ion batteries”, T. Omae, T. Yamada, D. Fujikake, T. Kozawa, G. Uchida, Applied Physics Express Vol. 17, 026001 (2024).
6. “Plasma-catalyzed sustainable nanostructured carbon synthesis: Advancing chemical-looping CO<sub>2</sub> fixation”, X. Chen, Y. Nishina, G. Uchida, T. Nozaki, ACS Energy Letter Vol. 9, pp. 6072-6080 (2024).
7. “Influence of pre-treatment with non-thermal atmospheric pressure plasma on bond strength of TP340 titanium-PEEK direct bonding”, K. Takenaka, S. Nakamoto, R. Koyari, A. Jinda, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 134, pp. 1637–1644 (2024).
8. “Single-step fabrication of fibrous Si/Sn composite nanowire anodes by high-pressure He plasma sputtering for high-capacity Li-ion batteries”, G. Uchida, K. Masumoto, M. Sakakibara, Y. Ikebe, S. Ono, K. Koga, T. Kozawa, Scientific Reports Vol. 13, 14280 (2023).
9. “Fabrication of amorphous LiPON, LiAlGePO, and GeSn films in low-temperature plasma sputtering process for all-solid-state Li<sup>+</sup>-ion battery”, G. Uchida, Y. Habu, J. Hayashi, K. Nagai, Y. Ikebe, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 62, pp. SL1010-1–SL1010-9 (2023).
10. “Direct bonding of stainless steel and PEEK using non-thermal atmospheric pressure plasma-assisted joining technology”, K. Takenaka, A. Jinda, S. Nakamoto, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara, Journal of Manufacturing Processes Vol. 105, pp 276–281 (2023).
11. “Improving bonding strength by non-thermal atmospheric pressure plasma-assisted technology for A5052/PEEK direct joining” K. Takenaka, A. Jinda, S. Nakamoto, R. Koyari, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 130, pp. 903–913 (2023).
12. “Influence of pre-treatment using non-thermal atmospheric pressure plasma jet on aluminum alloy A1050 to PEEK direct joining with hot-pressing process”, K. Takenaka, A. Jinda, S. Nakamoto, R. Koyari, S. Toko, G. Uchida, Y. Setsuhara The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 130, pp. 1925–1933 (2023).
13. “Nanostructure and doping effects of a-Si:H and μc-Si:H anode on lithium-ion battery performance”, S.

- Nunomura, G. Uchida, *Materials Letters* Vol. 349, 134777 (2023).
14. "Analysis of residual oxygen during a-IGZO thin film formation by plasma-assisted reactive sputtering using a stable isotope", K. Takenaka, T. Yoshitani, M. Endo, H. Hirayama, S. Toko, G. Uchida, A. Ebe, Y. Setsuhara, *Vacuum* Vol. 215, 112224 (2023).
  15. "Analysis of Oxygen-based Species Introduced during Plasma Assisted Reactive Processing of a-IGZO Films", K. Takenaka, H. Hirayama, M. Endo, S. Toko, G. Uchida, A. Ebe, Y. Setsuhara, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol 62, pp. SL1018-1—SL1018-5 (2023).
  16. "Plasma Processing Technique by Combination of Plasma-assisted Reactive Sputtering and Plasma Annealing for Uniform Electrical Characteristics of InGaZnO Thin Film Transistors Formed on Large-Area Substrates", K. Takenaka, T. Yoshitani, M. Endo, H. Hirayama, S. Toko, G. Uchida, A. Ebe, Y. Setsuhara, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 62, pp. SI1005-1—SI1005-9 (2023).
  17. "Direct In-situ Elastic Recoil Detection of Li Deposition at the Electrode Interphase in Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>-mixed Solid Electrolyte", R. Miyazaki, B. Tsuchiya and T. Hihara, *Materials Letters*, 406, 139895, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2025.165786> (2025) 1-4.
  18. "Behaviors of Lithium Ions Around LiCoO<sub>2</sub> Positive Electrode/LATP Solid Electrolyte Interfaces by Charging and Discharging Cycles", R. Terasawa, B. Tsuchiya, K. Kataoka, T. Sasaki, N. Uno and H. Tsuchida, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 566, 165786, (2025) 1-5.
  19. "Lithium Concentration Dependence on Water Absorption Characteristics of Lithium-rich Zirconates", K. Kataoka, B. Tsuchiya, R. Terasawa, S. Bandow and C. Busabok, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 556, 165503, 165503 (2024) 1-6.
  20. "High-resolution Li Depth Profiling in a Thin-film All-solid-state Battery Using TOF-ERDA", T. Majima, Y. Ogura, C. Hasegawa, S. Nakamizo, B. Tsuchiya, K. Amezawa, Y. Iriyama and K. Yasuda, *Applied Physics Letters*, 125, 033902, (2024) 1-6.
  21. "Li Depth Analysis of Au LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> LATP Ge (Au and Al) by Means of ERD and RBS Techniques with MeV O<sup>4+</sup> Ion Beams", K. Morita, B. Tsuchiya, R. Ye, H. Tsuchida and T. Majima, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 554, 165429 (2024) 1-8.
  22. "Application of Ion Beam Analyses to Liquid Samples and The Measurement of The Lithium Distribution's Time Behavior", K. Suzuki and B. Tsuchiya, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 554, 165413 (2024) 1-5.
  23. "Modification of Cu Oxide and Cu Nitride Films by Energetic Ion Impact", N. Matsunami, M. Sataka, S. Okayasu and B. Tsuchiya, *Quantum Beam Sci.*, 8(2), 12, (2024) 1-17.
  24. "Dependence of Radiation-induced Conductivity and Electrical Degradation of Silicon Carbides on Ionizing Dose Rates", B. Tsuchiya, K. Kataoka, R. Terasawa, S. Yamamoto and S. Ito, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 549, 165284 (2024) 1-6.
  25. "Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics of H<sub>2</sub>O-uptake LiCoO<sub>2</sub> Materials at Room Temperature", K. Kataoka, B. Tsuchiya, R. Kato, R. Terasawa and K. Suzuki, *Int. J. Hydrogen Energy*, 50, Part B (2024) 599-604.
  26. "Behaviors of H, D, and Li in Water-soaked LATP Solid Electrolytes at Room Temperature", *J. Alloys. Comp.*, 949, 169774 (2023) 1-6.
  27. "Thermal Desorption Processes of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Materials Absorbed H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in Air at Room Temperature", B. Tsuchiya, T. Koderu, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima, *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 24 (2023) 8830-8836.
  28. "Platinum nanoparticle-decorated carbon nanowall anodes fabricated via top-down approach for abiotic glucose fuel cells", R. Sakai, K. Ishikawa, H. Kondo, K. Niitsu, M. Hiramatsu, H. Tanaka, M. Hori, *Scientific Reports*, 15, 32772 (2025).
  29. "Achieving the In-plane Orientation of Carbon Nanowalls: Implications for Sensing, Energy Harvesting, and Nanobio Devices", S. Iba, H. Kondo, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Hori, *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 8, Issue 6, pp. 2660-2668 (2025).
  30. "Effects of High-Quality Carbon Nanowalls Ionization-Assisting Substrates on Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry Performance", R. Sakai, H. Kondo, K. Ishikawa, T. Ohta, M. Hiramatsu, H. Tanaka, M. Hori, *Nanomaterials* 2023, Vol.13, 63 (14 pages) (2023).
  31. "Power Generation Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Carbon Nanowalls as Catalyst Support Material", T. Ohta, H. Iwata, M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, *Carbon and Related Composites for Sensors and Energy Storage: Synthesis, Properties, and Application* (Editors: O. Okhay, G. Goncalves), MDPI AG, ISBN: 978-3-7258-2849-4, pp.304-317, (2025).
  32. "Effect of pulse interval on deposition of diamond-like carbon through high-power impulse magnetron sputtering", T. Ohta, H. Kunieda, T. Harigai, A. Oda, H. Kousaka, *Diamond & Related Materials*, Vol. 143, pp. 111424-1-111424-6 (2024).
  33. "Effect of pulse width on deposition of diamond-like carbon on high power pulsed magnetron sputtering", T. Ohta, J. Matsushima, S. Kunitsugu, A. Oda, H. Kousaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 62, No.SL, pp. SL1019-1-SL1019-8 (2023).
  34. "Antimicrobial coating using copper-doped diamond-like carbon film deposited by dual magnetron sputtering",

T. Ohta, Y. Kamiya, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 62, No. 7, pp. 078002-1-078002-4 (2023).

【日本語解説記事】

1. 太田貴之, 才田隆広、大気圧プラズマによる還元処理、表面技術, Vol. 76, pp. 19-22 (2025)
2. 太田貴之, 針谷達, 上坂裕之, 小田昭紀、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングを用いたダイヤモンドライクカーボンの成膜における基板入射イオンの解析と硬質化メカニズム、NEW DIAMOND, 第156号, Vol. 41, pp. 38-40 (2025)

【学会発表 招待講演 全44件】

1. Virtual Workshop with MRS and the Japan Society of Applied-Physics Bridging Plasma Science with Material Research on Functionalization and Synthesis-, On-line 2025年11月18-19日 “Si/Ge Nanoporous-Structure Synthesize in High-Pressure Plasma Process for Next-Generation Battery”, G. Uchida.
2. The 14th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 2025年11月3-6日, Phuket, Thailand, “High capacity Li-ion battery realized in the low temperature plasma process”, G. Uchida.
3. The 14th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, 2025年12月11-14日, Kaohsiung, Taiwan, “High capacity Li-ion battery realized in the low temperature plasma process”, G. Uchida.
4. iPlasmaNano-XIV 2025, 2025年9月15-19日, Karatsu, “Control of nanostructured Si/Ge films by high-pressure sputtering for Li-ion-battery anode” G. Uchida.
5. 第56回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2025年11月8-9日, 岐阜大学「低温プラズマ技術を用いた次世代高容量Liイオン電池の開発」内田儀一郎
6. AAPPS-DPP2025 Annual Conference, 2025年9月21-26日, Fukuoka, “High-pressure He sputtering for porous-film fabrication for Li-ion-battery anode” G. Uchida.
7. あいち産業科学技術総合センター主催 材料表面改質トライコア研究会2025年3月11日, あいち産業科学技術総合センター「低温プラズマを用いた材料改質技術－異材接合からLiイオン電池まで－」内田儀一郎
8. 25th Workshop on Fine Particle Plasma, 2025年1月16-17日, Toki, Japan, “Synthesis of SiSnGe ternary nanostructured film in high-pressure He sputtering”, G. Uchida
9. 2024年第85回応用物理学会秋季学術講演会 2024年9月16-20日, 新潟朱鷺メッセ, 受賞記念講演「中圧低温プラズマスパッタリングによるSi/Snナノワイヤー膜のシングルステップ堆積と高密度Liイオン電池の安定駆動」内田儀一郎
10. Global Plasma Forum in Aomori, 2023年10月15-18日, Aomori, Japan, “Property control of Ge and Si nanostructured films by high-pressure He sputtering process for next-generation Li ion battery”, G. Uchida
11. 令和4年度東北大学電気通信研究所 共同プロジェクト研究会－革新的気相プロセスによるナノ材料創成と高性能デバイス応用－, 2023年2月21日, 東北大学「低温プラズマプロセスを用いた二元系SiSnナノワイヤーの作製とLiイオン電池応用」内田儀一郎
12. International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS: Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC 2025), B. Tsuchiya, K. Kataoka, R. Terasawa, S. Yamamoto, K. Takahiro, “Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics of Lithium-cobalt Oxide Ceramics Soaked in Water at Room Temperature”, Tours in France, June 30-July 4, 2025, (keynote speaker)
13. 34th Annual Meeting of The Materials Research Society of Japan (MRS-J), E-3: Advances in Materials Innovation Utilizing Ion Beam Techniques, B. Tsuchiya, K. Kataoka, R. Terasawa, K. Suzuki, T. Sasaki, “Dynamic Behavior of Lithium Ions Between Positive and Negative Electrodes in All-solid-state Lithium Ion Batteries Using Elastic Recoil Detection Technique”, Yokohama in Kanagawa, December 16-18, 2024.
14. The Japan Australia China Korea Singapore (JACKS) 2024 hydrogen forum, B. Tsuchiya, K. Kataoka, R. Terasawa, K. Suzuki, T. Sasaki, “Hydrogen Production from Water-soaked Lithium-cobalt Oxides at Room Temperature”, Jeju in Korea, September 23-25, 2024.
15. International Conference on Ion Beam Analysis and Particle Induced X-ray Emission (IBA and PIXE 2023), B. Tsuchiya, K. Kataoka, R. Terasawa, S. Bandow, C. Busabok, “Lithium Concentration Dependence on Water Absorption Characteristics of High Lithium Content Zirconates”, Toyama in Japan, October 8-13, 2023.
16. International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS: Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC 2023), B. Tsuchiya, K. Suzuki, T. Sasaki, “In-situ Measurement of Lithium Transfer Around Electrode/Solid Electrolyte Interfaces in All-solid-state Batteries Under Charging and Discharging Using Elastic Recoil Detection Techniques”, Vienna in Austria, July 2-7, 2023.
17. International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS: Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC 2023), B. Tsuchiya, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, “H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Production from Air-exposed Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> at Room Temperature”, Vienna in Austria, July 2-

7, 2023.

19. M. Hiramatsu, “3D Graphene: Plasma Synthesis and Electrode Application”, Global Summit on Graphene Technology, 2D & 3D Materials, Ambassador Hotel Bangkok, Thailand, March 19-20, 2026.
20. M. Hiramatsu, “Three-Dimensional Graphene: Synthesis and Application”, International Congress on Materials Science and Nanotechnology (M-Nano 2025), Village Hotel Changi, Singapore, November 20-22, 2025.
21. M. Hiramatsu, “Exploring Carbon Nanostructures: Plasma Synthesis of Graphene-based Materials and their Applications”, 1st International Conference on Carbon Science and Technology (C-Horizons 2025), Grand Hotel International Prague, Prague, Czech Republic, November 10-12, 2025.
22. M. Hiramatsu, “Synthesis and Functionalization of 3D Graphene-Based Materials”, 14th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2025), International conference on Surface Engineering (ICSE 2025) and Regional INTERFINISH 2025, Courtyard Phuket Town, Phuket, Thailand, November 2-6, 2025.
23. M. Hiramatsu, “Synthesis and Functionalization of 3-Dimensional Graphene-Based Materials”, 5th International Conference on Carbon Chemistry and Materials (CCM-2025), NH Roma Villa Carpegna, Rome, Italy, October 13-14, 2025.
24. M. Hiramatsu, “Plasma Synthesis of 3-Dimensional Graphene-Based Materials”, 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, September 21-26, 2025.
25. (Plenary) M. Hiramatsu, “3D Graphene: Plasma Synthesis and Applications”, Annual Global Summit on Nanotechnology and Materials Science (AGSNANOMAT2025), Allresto Bern Congress Center, Bern, Switzerland, September 15-17, 2025.
26. (Keynote) M. Hiramatsu, “Plasma Synthesis of 3D Graphene-Based Materials and their Applications”, THERMEC 2025 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), University of Tours, Tours, France, June 30-July 4, 2025.
27. M. Hiramatsu, “3D Graphene: Plasma Synthesis and Applications”, 11th World Congress of Advanced Materials 2025 (WCAM-2025), Kobe Portopia Hotel, Kobe, May 12-14, 2025.
28. (Keynote) M. Hiramatsu, “Plasma Synthesis of 3D Graphene-Based Materials and their Applications”, 2nd International Conference on Advanced Functional Materials (ICAFM 2025), Hotel Himalaya, Lalitpur, Kathmandu, Nepal, March 27-29, 2025
29. M. Hiramatsu, “Enzyme Immobilization on Vertical Graphene for Glucose Fuel Cell Application”, 4th International Conference on Carbon Chemistry and Materials (CCM-2024), Hotel Occidental Atenea Mar, Barcelona, Spain, November 11-13, 2024.
30. M. Hiramatsu, “Decoration of vertical graphenes for electrode applications”, 7th International Conference on Materials and Nanotechnology (MatNano 2024), Millennium Hotel Paris Charles De Gaulle, Paris, France, October 17-18, 2024.
31. M. Hiramatsu, “Vertical Graphenes: Synthesis, Functionalization and Applications”, 5th International Conference on Materials Science and Engineering (Materials Oceania 2024), JW Marriott Phuket Resort & Spa, Phuket, Thailand, September 23-26, 2024
32. M. Hiramatsu, “Development of Green Platform Based on 3D Graphenes”, 2nd International Conference on Smart Materials & Structures (Smart Materials 2024), NH Collection Berlin Mitte am Checkpoint Charlie, Berlin, Germany, July 22-24, 2024.
33. (Keynote) M. Hiramatsu, “Graphene-Based Materials: Functionalization and Applications”, International Conference on Nanotechnology and Smart Materials (Smart Nano-2024), Pullman Bali Legian Beach, Bali, Indonesia, July 15-17, 2024.
34. M. Hiramatsu, “Plasma Synthesis of Carbon Nanowalls and their Emerging Applications”, International Conference on Nano Research and Development (ICNRD-2023), Holiday Inn Singapore Atrium, Singapore, December 6-8, 2023.
35. M. Hiramatsu, “Synthesis of 3D-Graphene Networks for Emerging Applications”, International Conference on Surface Engineering (ICSE2023), Busan Port International Exhibition & Convention Center (BPEX), Busan, Korea, November 19-24, 2023.
36. M. Hiramatsu, “Plasma Synthesis of 3D-Graphene Network”, 3rd International Conference on Carbon Chemistry and Materials (CCM-2023), Mercure Paris Charles De Gaulle & Convention, Paris, France, October 23-25, 2023.
37. M. Hiramatsu, “3D-Graphene Networks: Synthesis and Applications”, Global Plasma Forum in AOMORI, Nebuta Museum WARASSE and World Heritage Sannai Maruyama Site, Aomori, October 15-18, 2023.
38. (Keynote) M. Hiramatsu, “Plasma Synthesis of Graphene-Based Materials: Functionalization and Applications”, THERMEC 2023 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), Technische Universität Wien, Vienna, Austria, July 3-7, 2023.
39. (Plenary) M. Hiramatsu, “Fabrication of Graphene-Based Materials Using Microwave-Excited Atmospheric Pressure Plasma”, International Summit on Graphene and 2D Materials (ISG2D2023), Sercotel Sorolla Palace, Valencia, Spain, April 24-25, 2023.
40. (Plenary) M. Hiramatsu, “Vertical Graphene Network: Synthesis and Emerging Application”, International

Summit on Graphene and 2D Materials (ISG2D2023), Sercotel Sorolla Palace, Valencia, Spain, April 24-25, 2023.

41. 太田貴之, HiPIMSを用いたDLC成膜, DLC研究会(Workshop on Diamond-like carbon and related films), 別府, May 10, 2025
42. 太田貴之, 金属錯体担持炭素触媒のプラズマ処理, 第56回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 岐阜大学, November 8-9, 2025, 2J-13.
43. T. Ohta, Behavior of ion energy and flux in carbon-HPPMS, HiPIMS Today, ONLINE MEETING, March 22-24, 2023
44. 太田貴之, HiPIMSによるDLC硬質化の最先端, 表面技術協会・高機能トライボ表面プロセス部会・第22回例会, 名城大学, December 7, 2023.

#### 【研究成果の公開状況】

##### 名城大学からのプレスリリース 全7回

8. 「容量3倍で長寿命な次世代の全固体Liイオン電池実現へー新たな Ge 複合負極の開発に成功ー」 2025年2月17日
9. 「半導体負極の界面制御により 高容量かつ長寿命なLiイオン電池を実現ー全固体電池負極への展開を期待ー」 2024年2月26日
10. 「全固体リチウムイオン電池材料の展開に期待 低温プラズマプロセスで1次元Si/Sn ナノ材料負極のシングルステップ作製に成功 ～高容量Liイオン電池を実証～」 2023年9月11日
11. 「低温プラズマプロセスでGeSnナノ構造負極膜の作製に成功 ～高容量Liイオン電池実現に期待～」 2022年2月2日
12. 「Powering the future Unlocking the role of hydrogen in lithium-ion batteries」 January 26, 2024
13. 「リチウムーコバルト酸化物が水を分解して水素を生成することを世界で初めて発見～使用済みリチウムイオン電池のリサイクルが水素社会の実現を後押しする可能性～」 2024年1月4日
14. 「世界初 空気中の水と二酸化炭素でメタン燃料合成 身近な原料、環境負荷低減 名城大・広島大チーム」 2023年2月23日

##### メディアでの掲載

1. 「名城大、全固体電池向けゲルマニウム複合負極 容量3倍」 令和7年3月4日 NIKKEI Tech Foresight.
2. 「リチウムイオン電池の容量が3倍に 新規負極を開発」 令和7年2月21日 EE Times Japan.
3. 「炭素皮膜で長寿命 ゲルマニウム電極全固体リチウム電池向け」 令和6年2月27日 日刊工業新聞.